B55

File 351:Derwent WPI 1963-2002/UD,UM &UP=200267

(c) 2002 Thomson Derwent

*File 351: Alerts can now have images sent via all delivery methods. See HELP ALERT and HELP PRINT for more info.

Set Items Description

S1 1 PN='SU 1532560'

1/5/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI (c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

008439648

WPI Acc No: 1990-326648/ 199043

XRAM Acc No: C90-141892

Symmetrical macrocyclic oligoester prepn. - by double azo-coupling of bisdiazotised bisamino phenyl ether of oligo-ethylene glycol with disodium salt of chromotropic acid

Patent Assignee: GEOCHEM ANALYT GEOC (GEOC-R)

Inventor: SAVVIN S B; SULTANOV A V

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No Kind Date Applicat No Kind Date Week SU 1532560 A 19891230 SU 4414702 A 19880422 199043 B

Priority Applications (No Type Date): SU 4414702 A 19880422

Abstract (Basic): SU 1532560 A Symmetrical macrocyclic oligoethers have formula (I), where n is 0, 1, 2. Cpds. (I) are obtd. by double azo-coupling of bis-diazotised bis-(2-aminophenyl)ether of oligoethylene glycol of formula (II), with disodium salt of chromotropic acid in the presence of calcium hydroxide. The process is conducted at pH 11.5-12.0. Tests show that the proposed method increases the yield of (I) by 2-4 times. The time of synthesis is shortened and sepn. and purificn. stages are simplified. Produced (I) has improved quality. USE/ADVANTAGE - As a method of synthesis, sepn. and purificn. of macrocyclic oligoethers (I), which can be used in analytical chemistry as organic reagents in the determn. of barium, beryllium, lead and molybdenum. Increased yield and quality of (I). Bul.48/30.12.89 (3pp Dwg.No. 0/0) Title Terms: SYMMETRICAL; MACROCYCLE; OLIGOESTER; PREPARATION; DOUBLE; AZO; COUPLE; DI; DI; DI; AMINO; PHENYL; ETHER; OLIGO; ETHYLENE; GLYCOL; DI; SODIUM; SALT; CHROMOTROPIC; ACID Derwent Class: E12; E31; E32; J04 International Patent Class (Additional): C07D-273/00 File Segment: CPI

S2 1 PN='CH 654304'

(51)4 C 07 D 273/00



ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НОМИТЕТ ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТНРЫТИЯМ ПРИ ГИНТ СССР

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Н АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ



1 (21) 4414702/31-04

(22) 22.04.88

(46) 30.12.89. Бюл. № 48

(71) Институт геохимии и аналитичес-кой химин им. В.И. Вернадского

(72) А.В.Султанов и С.Б.Саввин

(53) 547.881 (088.8)

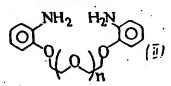
(56) Авторское свидетельство СССР

Р 1139730, кл. С 07 D 273/00, 1985. Авторское свидетельство СССР

№ 1139731, кл. C 07 D 273/00, 1985.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СИММЕТРИЧНЫХ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ ОЛИГОЭФИРОВ

(57) Изобретение относится к гетерощиклическим соединениям, в частности к получению симметричных макрощиклических олигоэфиров ф-лы (I)



где n=0,1,2, которые находят применение в аналитической химии. Цель изобретения — повышение выхода целевого продукта. Получение ведут путем двойного азосочетания бисдиазотированного бис—(2-аминофенилового)эфира олигоэтиленгликоля фор—лы (II) с динатриевой солью хромотроповой кислоты в присутствии гидроксида кальщия. Процесс ведут при рН 11,5-12,0 выход целевого продукта увеличивается в 2-4 раза.

Изобретение относится к органической химии, в частности к способу синтеза, выделению и очистке макрочиклических олигоэфиров общей форму-

где n=0,1,2,

которые находят применение в аналитической химии в качестве органических реагентов при определении бария, бериллия, свинца и молибдена.

Целью изобретения является повышение выхода и качества целевого продукта, упрощение технологии процесса.

Способ осуществляется согласно следующей схемы:

Гример I. Получение 1^{3,1}, 12^{3,6}-тетрасульфо-1^{4,8},12^{4,8}-тетраокси-2,3,10,13,14,21,22-октааза-5,8,16, 19-тетраокса-1,12-ди(2,7)нафта-4,9, 15, 20-тетра (1,2) фена-циклодокоза-2, 10, 13, 21-тетраена (тетраоксацикловзохром, ТОЦАХ).

Пиазотирование 1,22 г бис(2-аминофенилового) эфира этиленгликоля размешивают в 20 мл 2,5 н. НС1, охлаждают до 0-5°C и диазотируют, вводя 3 мл 5 M раствора NaNO2. Перемешивают до полного растворения амина. Избыток азотистой кислоты разрушают добавлением сульфаминовой кислоты.

Азосочетание, К 50 ил воды, охлажденной до $0-5^{\circ}$ С, добавляют несколько капель суспензии Са(ОН) приготовленной гашением 3 г СаО 30 мл Н₂0, до рН 11,5-12,0 и порциями по 5 мл поочередно добавляют раствор 2 г динатриевой соли хромотроповой кислоты в 20 мл Н₂0 и раствор соли диазония. Кислотность среды поддерживается на первоначальном уровне добавлением суспензии Са (ОН), . После прибавления растворов реакционную смесь перемешивают еще 1 ч при комнатной температуре и высаживают продукт насыщенным раствором NaCl, осадок отфильтровывают и промывают 0,1 н. НС1 до почти бесцветных промывных вод. Выход 1,86 г (56%).

Найдено, 7: С 43,06; Н 3,12;

N 8,53; S 9,44

C₄₈ H₄₀O₂₄ N₈ S₄ Na₄ Вычислен , Z: С 43,24; Н 3,02; N 8,40; S 9,62.

По аналитичес м данным полученное вещество идентично описанному в литературе.

Пример 2. Получение 1⁴⁶. 15^{3, 6}-тетрасульфо-1^{4,8} , 15^{4,6}-жетраокси-2, 3, 13, 14, 16, 17, 27, 28-oxtaasa-5, 8, 11,19,22,25-гексаокса-1,15-ди(2,7) нафта-4, 12, 18, 26-тетра (1, 2) фена-циклооктакоза-2, 13, 16, 27-тетраена (гексаоксациклоазохром, ГОЦАХ).

Диазотирование. 1,44 г бис (2-аминофенилового) эфира диэтиленгликоля размешивают в 20 мл 2,5 н. НС1, охлаждают до 0-5°C и диазотируют, вводя 3 мл 5 M раствора NaNO2. Перемешивают до полного растворения амина. Избыток азотистой кислоты разрушают добавлением сульфаминовой кислоты.

Азосочетание. К 50 мл воды, охлажденной до 0-5°C; добавляют несколько капель суспензии Ca (OH)2, приготовленной гашением 3 г СаО 30 мл Н.О. до рН 11,5-12,0 и порциями по 5 мл 25 (поочередно добавляют раствор 2 г динатриевой соли хромотроповой кислоты в 20 мл Н, 0 и раствор соли диазония. Кислотность среды поддерживается на первоначальном уровне добавлением суспензии Са (ОН), . После прибавления растворов реакционную смесь перемешивают сще І ч при комнатной температуре и высаживают продукт насыщенным растиэром NaCl, осадок отфильтровывают и промывают 0,1 н. НС1 до почти бесцветных промывных вод, затем ацетоном и высушивают в сущильном шкафу при 50-70°C. Выход 5,1 г (72%).

Найдено, 7: С 43,96; Н 3,67;

N 7,90; S 8,95

C51 H40 O26 N6 S4 Na4 Вычислено, 2: С 43,95; Н 3,40; N 7,88; S 9,02

По аналитическим данным полученное 45 вещество идентично описанному в литеparype.

 Π ример 3. Получение $1^{3,6}$, $18^{3/6}$ -тетрасульфо- $1^{4/6}$, $18^{4/6}$ -тетраокси-2,3,16,17,19,20,33,34-oxtaasa-5,8, 11,14,22,25,28,31-октаокса-1,18-дн (2,7)нафта-4,15,21,32-тетра(1,2)фена-циклотетратриаконта-2,16,19,33тетраена (октаоксациклоазохром, ООЦАХ).

Диазотирование. 1,66 г бис(2-аминофенилового) эфира триэтиленгликоля размешивают в 20 мл 2,5 н. НС1, охлаждают до 0-5°C и диазотируют, вводя 3 мл 5 M раствора NaNO₂. Перемешивают до полного створения амина. - Избыток азотистой кислоты разрушают добавлением сульфаминовой кислоты.

Азосочетание. К 50 мл воды, охлажденной до 0-5°C, добавляют несколько капель суспензии Са(ОН)2, приготовленной гашением 3 г Саб 30 мл Н,0 до рН 11,5-12,0 и порциями по 5 мл поочереди добавляют раствор 2 г динатриевой кислоты в 20 мл Н₂0 и раствор соли диазония. Кислотность среды поддерживается на первоначальном уровне добавлением суспензии Са (ОН), После прибавления растворов реакционную смесь перемешивают еще 1 ч при комнатной температуре и высаживают продукт насыщенным раствором NaCl, осадок отфильтровывают и промывают 0,1 н. НС1 до почти бесцветных промывных вод, затем ацетоном и высушивают в сушильном шкафу при 50-70°C. Выход 4,8 г (64%). $R_f=0,38$ (бутанолпропанол-NH, aq, 50:30:80 на Silufol-254).

уф-спектр в (H_2O) , $\eta_{\text{маке}}(\mathcal{E})$: :570 нм $(5,07\cdot10^4)$, $\eta_{\text{маке}}(\mathcal{E})$: 620 нм $(5,10\cdot10^4)$ и $\eta_{\text{маке}}(\mathcal{E})$: 685 нм $(2,67 \times 10^4)$.

Найдено, 2: С 44,02; Н 3,92;

N 7,53; S 8,46

 $C_{56} H_{56} N_8 Na_4 O_{28} S_4$ Вычислено, Z: C 44,56; H 3,74;

N 7,42; S 8,50.

Редактор Т.Лазоренко

3akas 8067/35

Таким образом, использование предлагаемого способа позволяет получить
симметричные макроциклические олигоэфиры на основе 2,7-бисазозамещенных хромотроповой кислоты с большим
выходом. Выход продукта увеличивается
в 2-4 раза по сравнению с известным
способом. Вследствие уменьшения объема реакционной массы сокращается
время синтеза и облегчается выделение
и очистка (ликвидируются стадии переосаждения) продукта, что имеет
большое значение при промышленном вы-

пуске орган применения которых определяется их высоким качеством.

формула изобретения

Способ получения симметричных макроциклических олигоэфиров общей 10 формулы (I)

где n=0,1,2, путем двойного азосочетания бисдиазотированного бис(2-аминофенилового) эфира олигоэтиленгинколя формулы (II)

 $\bigcirc (0)_{n}^{NH_{2} H_{2}N} \bigcirc (0)_{n}^{NH_{2} H_{2}N}$

где n=0,1,2,
с динатриевой солью хромотроповой кислоты в присутствии активирующей добавки, о т л и ч а ю щ и й с я тем,
что, с целью повышения выхода целевого продукта, повышения его качества
и упрощения технологии процесса, в
качестве активирующей добавки используют гидроксид кальция и процесс проводят при рН 11,5-12,0.

Составитель Т.Раевская
Техред М.Ходанич Корректор М.Шароши
Тираж 352 Подписное
комитета по изобретениям и открытиям при ГКНТ

РЧИИЛИ Государственного комитета по изобретениям и открытиям при ГКНТ СССР 113035, Москва, ж-35, Раушская наб., д. 4/5

30

35

Производственно-издательский комбинат "Патент", г.Ужгород, ул. Гагарина, 101